

Изобретение относится к способам получения соляной кислоты из хлора и водорода, в частности, к получению реактивной соляной кислоты, и может найти применение в химических отраслях промышленности.

Способ получения соляной кислоты из хлора и водорода заключается в сжигании водорода в хлоре, охлаждении образовавшегося газа и абсорбции хлористого водорода водой. В качестве сырья используют электролитический водород и электролитический хлор 4 (или) абгазы конденсации хлора. Сжигание водорода в хлоре проводят в стальной печи [1]. Получаемый продукт не удовлетворяет требованиям ГОСТ 3118-77 и соответствует марке А ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая" (Приложение 2)

Принципиальная технологическая схема получения соляной кислоты по способу-прототипу приведена на Фиг.1, принципиальная технологическая схема получения соляной кислоты по предлагаемому способу приведена на Фиг.2

На Фиг.1, 2 изображены печь синтеза 1, газоход 1а, холодильник 2, абсорбер 3, санитарный абсорбер 4, эжектор 5, емкость для сбора кислого конденсата 6, емкость для сбора целевого продукта 7, ротаметр 8, колонна 9, каплеотбойник 10, абсорбер 11, вентили 12, сборник отработанного абсорбента 13, сборник реактивной соляной кислоты 14.

Электролитические водород и хлор (или) абгазы конденсации хлора подают в стальную печь синтеза 1, где происходит сжигание водорода в хлоре. Образовавшийся газ, содержащий не менее 78% мол. хлористого водорода, не более 10% мол. водорода, остальное - инерты (азот, двуокись углерода и пары воды), с температурой на выходе из печи 400-550°C охлаждают сначала в стальном газоходе 1а за счет теплоотдачи в окружающую среду, затем - в графитовом холодильнике 2, охлаждаемом оборотной водой. Сконденсировавшуюся в процессе охлаждения влагу в виде 40%-й соляной кислоты отводят в емкость 6 и далее используют для внутризаводских нужд.

Охлажденный HCl-газ из холодильника 2 подают в систему абсорбции, состоящую из двух последовательно соединенных абсорберов 3, 4, охлаждаемых оборотной водой. Абсорбцию хлористого водорода осуществляют путем подачи в абсорбер 4 воды в количестве, необходимом для получения соляной кислоты с массовой долей HCl не менее 35%. Готовый продукт - синтетическую техническую соляную кислоту отводят в емкость 7, а непоглотившиеся инерты через эжектор 5 сбрасывают в атмосферу.

Соляная кислота, получаемая по способу [1], содержит 0,0009-0,0010 мас.% железа, 0,0005% масс. сульфатов, 0,0036-0,0042% масс. остатка после прокаливания, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая" (см. Приложение 1).

Основным недостатком способа [1] является низкое качество продукта, обусловленное повышенным содержанием примесей неорганических веществ.

Задачей предполагаемого изобретения является повышение качества соляной кислоты, получаемой из хлора и водорода по способу-прототипу, за счет снижения содержания примесей неорганических веществ.

Сущность предлагаемого способа получения соляной кислоты заключается в сжигании водорода в хлоре, охлаждении образующегося газа и абсорбции хлористого водорода в две стадии, при этом на первой стадии поглощают от 2 до 12,4% хлористого водорода путем подачи в абсорбер воды или соляной кислоты с массовой долей HCl до 18% в количестве от 0,05 до 0,25 дм³/м³ газа и поддерживают начальную линейную скорость газа от 0,5 до 3,0 м/с, а на второй стадии абсорбируют остальное количество хлористого водорода с получением целевого продукта.

Целевой продукт, получаемый по предлагаемому способу, содержит от 0,00001 до 0,0003% масс. железа, от 0,0001 (и менее) до 0,0002% масс. сульфатов, от 0,0002 до 0,0013% масс. остатка после прокаливания, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 3118-77 "Реактивы. Кислота соляная". В зависимости от условий проведения процесса внутри указанных интервалов достигается соответствие качества продукта квалификациями "хч", "чда" или "ч".

Лучшие результаты достигаются при подаче в абсорбер воды в количестве от 0,13 до 0,25 дм³/м³ газа. В этом случае массовая доля примесей в целевом продукте составляет: железа - от 0,00001 до 0,00002% масс. сульфатов - не более 0,0001% масс. остатка после прокаливания - от 0,0002 до 0,0003% масс., что соответствует квалификации "хч" ГОСТ 3118-77, а отработанный абсорбент после разбавления водой до концентрации HCl 31,5% содержит от 0,007 до 0,012% масс. железа, от 0,029 до 0,050% масс. остатка после прокаливания и соответствует первому сорту марки Б ГОСТ 857-88. Таким образом, вся получаемая по данному способу соляная кислота является товарным продуктом.

Если на первой стадии абсорбируют менее 2% (а на второй более 98%) хлористого водорода путем подачи в абсорбер абсорбента в количестве менее 0,05 дм³/м³ газа или поддерживают линейную скорость газа менее 0,5 или более 3,0 м/с, то целевой продукт не соответствует ГОСТ 3118-77, т.е. не происходит улучшения качества соляной кислоты. При поглощении на первой стадии абсорбции более 12,4% хлористого водорода путем подачи в абсорбер абсорбента в количестве более 0,25 дм³/м³ газа дальнейшее снижение содержания примесей в целевом продукте не происходит, а выход целевого продукта снижается.

Отличительными признаками предлагаемого способа являются абсорбция хлористого водорода в две стадии с получением на первой стадии соляной кислоты, обогащенной примесями неорганических веществ, а на второй - целевого продукта, степень абсорбции хлористого водорода на первой стадии от 2 до 12,4%; степень абсорбции хлористого водорода на второй стадии от 87,6 до 98%, массовая доля HCl в исходном абсорбенте от 0 до 18%, расход абсорбента от 0,05 до 0,25 дм³/м³ газа, линейная скорость газа от 0,5 до 3,0 м/с.

При выяснении уровня техники установлено, что двухстадийная абсорбция HCl ранее использовалась в производстве соляной кислоты с целью более полного извлечения хлористого водорода из газовой фазы (1) (С.57-63), см. также Фиг.1), при этом всю соляную кислоту отбирали на первой стадии абсорбции.

Предлагаемое техническое решение отличается от изложенного выше как по задаче (улучшение качества за счет снижения содержания примесей), так и по сущности (часть кислоты отбирают с первой стадии абсорбции, а основное количество в виде целевого продукта - со второй).

Предлагаемое решение не адекватно также промывке газа жидкостью, в которой растворимы примеси, так как поставленная цель не достигается, если на первую стадию абсорбции подают соляную кислоту с массовой долей HCl более 18%, несмотря на то, что примеси хорошо растворимы и в воде, и в концентрированной кислоте, т.е. существенное извлечение примесей на первой стадии достигается в условиях интенсивного поглощения хлористого водорода.

Сущность предлагаемого способа не выявлена в технических решениях данной области техники и, следовательно, обеспечивает заявленному решению соответствие критерию "новизна".

Заявленное решение не следует явным образом из уровня техники по следующим причинам.

Во-первых, неизвестны кинетические закономерности процесса совместного поглощения хлористого водорода и неорганических примесей. Поэтому априори невозможно предсказать будет ли обогащена примесями кислота, получаемая на первой стадии абсорбции, или на второй, либо, наконец, примеси равномерно распределяется в том и другом продукте.

Во-вторых, поскольку примеси растворимы и в воде, и в концентрированной кислоте, влияние массовой доли HCl в исходном абсорбенте на чистоту целевого продукта нельзя объяснить, исходя из известных физико-химических свойств жидкости. Такое влияние, по-видимому, обусловлено изменением свойств поверхностного слоя жидкости либо гидродинамики (3), непредсказуемо зависящих от интенсивности поглощения хорошо растворимых газов, в данном случае - хлористого водорода.

Следовательно, предлагаемое техническое решение имеет изобретательский уровень.

Технический результат предлагаемого способа заключается в повышении качества соляной кислоты от технической до реактивной. При внедрении способа в промышленную практику на одном предприятии стандартной мощности 10000т/год экономический эффект составит 1,5-1,7млн.руб/год. Реализация способа позволит также сократить дефицит реактивной соляной кислоты, которая необходима для большинства отраслей народного хозяйства. Кроме того, использование некондиционной соляной кислоты в качестве абсорбента на первой стадии абсорбции позволит уменьшить количество отходов производства.

Сущность предполагаемого изобретения подтверждается следующими примерами конкретного выполнения.

Примеры.

Получение соляной кислоты проводили на опытной установке, смонтированной на базе действующего производства синтетической технической соляной кислоты (СТСК) по способу [1]. Принципиальная технологическая схема установки приведена на Фиг.2.

Примеры 1-3.

Электролитический водород и хлор (или) абгазы конденсации электролитического хлора подают в стальную печь синтеза 1 действующего производства СТСК, где происходит сжигание водорода в хлоре. Образовавшийся газ, содержащий $80 \pm 2\%$ мол. хлористого водорода, остальное - водород, азот, двуокись углерода и пары воды, с температурой на выходе из печи $400-550^\circ\text{C}$, охлаждают сначала в стальном газоходе 1а за счет теплоотдачи в окружающую среду, затем - в графитовом холодильнике 2, охлажденном оборотной водой. Сконденсировавшаяся в процессе охлаждения влага в виде 40%-й соляной кислоты отводят в емкость 6 (см. Фиг.1), а охлажденный газ через вентиль 12а, ротаметр 8 в количестве $6,8\text{ м}^3/\text{ч}$ подают через вентиль 12в при закрытых вентилях 12б, г, д в каплеотделитель 10 и далее в абсорбер 11, орошаемый глубокообессоленной водой и охлаждаемый оборотной водой. Непоглотившиеся газы через вентиль 12е и эжектор 5 сбрасывают в атмосферу, а соляную кислоту сливают в сборник 14 и анализируют на показатели массовая доля хлористого водорода, железа, сульфатов, остатка после прокаливания по ГОСТ 3118-77.

Полученная кислота с массовой долей хлористого водорода 35-36% содержит 0,0009-0,0010% масс, железа, 0,0005% масс, сульфатов и 0,0040-0,0042% масс, остатка после прокаливания и соответствует марке А ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая" (см. Приложение 1).

Примеры 4-8.

Опыты производят так же, как в примерах 1-3, однако газ после ротаметра 8 при закрытом вентиле 12в, через вентиль 12б подают сначала в колонну 9, а затем - в каплеотделитель 10 и далее, как в примерах 1-3.

Колонна 9 представляет собой цилиндрический аппарат, изготовленный из материала, стойкого в соляной кислоте, внутренним диаметром 40мм с пятью ситчатыми тарелками, расположенными на расстоянии 0,4м друг от друга. Тарелки перфорированы отверстиями диаметром 3мм, которые имели свободное сечение 10-12%. Колонна снабжена внешними переливными устройствами.

В верхнюю часть колонны 9 подают глубокообессоленную воду в количестве от 0,03 до $0,37\text{ дм}^3/\text{м}^3$ при линейной скорости газа в полном сечении колонны 1,5м/с, а снизу колонны отбирают отработанный абсорбент - соляную кислоту с массовой долей хлористого водорода - 39-40,5%, которую сливают в сборник 13 и разбавляют глубокообессоленной водой до содержания HCl 31,5% масс.

Кислоту из сборников 13 и 14 анализируют на показатели массовая доля хлористого водорода, железа, остатка после прокаливания, водорода, сульфатов.

Как видно из таблицы (пример 4), при расходе абсорбента $0,03\text{ дм}^3/\text{м}^3$ газа кислота из сборника 14 не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к реактивной соляной кислоте (РСК) ГОСТ 3118-77 по показателю массовая доля железа и соответствует марке А ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая". При расходе абсорбента от 0,05 до $0,37\text{ дм}^3/\text{м}^3$ газа кислота из сборника 14 соответствует ГОСТ 3118-77 (примеры 5-8). При этом, если расход глубокообессоленной воды составляет от 0,13 до $0,37\text{ дм}^3/\text{м}^3$ газа (примеры 6-8), соляная кислота удовлетворяет требованиям, предъявляемым к квалификации "хч" ГОСТ 3118-77. При расходе абсорбента более $0,25\text{ дм}^3/\text{м}^3$ газа (пример 8) содержание примесей в целевом продукте не снижается, а выход реактивной соляной кислоты становится меньше. Соляная кислота из сборника 13 при расходе абсорбента $0,13\text{ дм}^3/\text{м}^3$ газа и выше (примеры 6-8) соответствует первому сорту марки Б ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая".

Примеры 9-11.

Опыты проводят так же, как в примере 6, однако, вместо глубокообессоленной воды в качестве абсорбента используют соляную кислоту с массовой долей HCl от 3 до 20%, которую получают путем разбавления 37%-й реактивной соляной кислоты квалификации "хч" ГОСТ 3118-77 глубокообессоленной водой.

Из приведенных в таблице данных видно, что при содержании в исходном абсорбенте 18% масс, и менее хлористого водорода целевой продукт соответствует ГОСТ 3118-77 (примеры 6, 9, 10), а при содержании HCl в исходном абсорбенте 20% масс, соляная кислота из сборника 14 не удовлетворяет требованиям ГОСТ 3118-77 по показателю массовая доля железа (пример 11).

Соляная кислота из сборника 13 соответствует первому сорту марки Б ГОСТ 857-88.

Примеры 12-15.

Опыты проводят так же, как в примере 6, однако линейную скорость газа изменяют от 0,3 до 3,5м/с. Как

видно из приведенных в таблице данных, при линейных скоростях газа от 0,5 до 3,0м/с целевой продукт соответствует (примеры 13-14), а при линейных скоростях 0,3 и 3,5м/с - не соответствует ГОСТ 3118-77 "Реактивы. Кислота соляная". Кислота из сборника 13 удовлетворяет требованиям, предъявляемым к первому сорту марки Б ГОСТ 857-88 "Кислота соляная синтетическая техническая".

Примеры получения соляной кислоты по предлагаемому способу

| №№ пп примеров | Параметры процесса на 1-й стадии абсорбции | | | | | | |
|----------------------|--|--|--|---|-------|----------------|------------------------------------|
| | Линейная скорость газа, м/с | Расход аб- сорбен- тов, дм ³ /м ³ | Массовая доля HCl в абсорбен- те, % | Массовый состав абсорбента в сборнике 13, % | | | |
| | | | | HCl | Fe | O ₄ | Остаток после про- каливания |
| 1 | 1,5 | 0 | — | — | — | — | — |
| 2 | 1,5 | 0 | — | — | — | — | — |
| 3 | 1,5 | 0 | — | — | — | — | — |
| 4 | 1,5 | 0,03 | 0 | 31,8 | 0,037 | 0,012 | 0,145 |
| 5 | 1,5 | 0,05 | 0 | 31,5 | 0,029 | 0,013 | 0,115 |
| 6 | 1,5 | 0,13 | 0 | 31,7 | 0,012 | 0,005 | 0,050 |
| 7 | 1,5 | 0,25 | 0 | 31,5 | 0,007 | 0,003 | 0,026 |
| 8 | 1,5 | 0,36 | 0 | 31,5 | 0,005 | 0,002 | 0,020 |
| 9 | 1,5 | 0,13 | 3,0 | 31,7 | 0,013 | 0,005 | 0,050 |
| 10 | 1,5 | 0,13 | 18,0 | 31,5 | 0,010 | 0,004 | 0,041 |
| 11 | 1,5 | 0,13 | 20,0 | 31,5 | 0,010 | 0,003 | 0,040 |
| 12 | 0,3 | 0,13 | 0 | 31,5 | 0,010 | 0,002 | 0,005 |
| 13 | 0,5 | 0,13 | 0 | 31,8 | 0,010 | 0,005 | 0,044 |
| 14 | 3,0 | 0,13 | 0 | 31,5 | 0,010 | 0,005 | 0,043 |
| 15 | 3,5 | 0,13 | 0 | 31,5 | 0,010 | 0,002 | 0,041 |

Продолжение таблицы

| №№ пп примеров | Параметры процесса на 1-й стадии абсорбции | | | | | | | | |
|----------------------|---|---------|----------------|--------------------------------------|--|----------------------|--|------|--------------------------|
| | Массовый состав соляной кислоты в сборнике 14, % | | | | Массовый вы- ход соляной кислоты, кг/ч | | Доля HCl, прошедшего на получение % | | |
| | HCl | Fe | O ₄ | Остаток по- сле прока- ливания | В сбор- нике 13 | В сбо- нике 14 | РСК | СТСК | Кисло- ты-от- хода |
| 1 | 35,0 | 0,0010 | 0,0005 | 0,005 | 0 | 25,5 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 36,0 | 0,0010 | 0,0005 | 0,0036 | 0 | 25,5 | 0 | 100 | 0 |
| 3 | 35,0 | 0,0009 | 0,0005 | 0,0042 | 0 | 25,5 | 0 | 100 | 0 |
| 4 | 35,1 | 0,00036 | 0,0003 | 0,0015 | 0,4 | 24,8 | 0 | 8,4 | 1,6 |
| 5 | 35,3 | 0,00030 | 0,0002 | 0,0013 | 0,6 | 24,5 | 98,0 | 0 | 2,0 |
| 6 | 35,0 | 0,00002 | 0,0001 | 0,0003 | 1,9 | 23,7 | 93,3 | 6,7 | 0 |
| 7 | 35,0 | 0,00001 | 0,0001 | 0,0002 | 3,5 | 22,1 | 87,6 | 12,4 | 0 |
| 8 | 35,1 | 0,00001 | 0,0001 | 0,0002 | 5,0 | 20,7 | 82,1 | 17,9 | 0 |
| 9 | 35,0 | 0,00003 | 0,0001 | 0,0004 | 1,8 | 23,6 | 93,4 | 6,6 | 0 |
| 10 | 35,1 | 0,00029 | 0,0002 | 0,0012 | 1,7 | 24,1 | 96,0 | 4,0 | 0 |
| 11 | 35,0 | 0,00034 | 0,0003 | 0,0014 | 1,7 | 23,4 | 0 | 100 | 0 |

| №№ пп примеров | Параметры процесса на 1-й стадии абсорбции | | | | | | | | |
|----------------------|--|---------|----------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------|-------------------------------------|------|----------------|
| | Массовый состав соляной кислоты в сборнике 14, % | | | | Массовый выход соляной кислоты, кг/ч | | Доля HCl, прошедшего на получение % | | |
| | HCl | Fe | O ₄ | Остаток после прокаливания | В сборнике 13 | В сборнике 14 | РСК | СТСК | Кислоты-отхода |
| 12 | 35,0 | 0,00040 | 0,0004 | 0,0016 | 0,4 | 4,7 | 0 | 100 | 0 |
| 13 | 35,0 | 0,00028 | 0,0002 | 0,0012 | 0,6 | 7,7 | 93,4 | 6,6 | 0 |
| 14 | 35,2 | 0,00030 | 0,0002 | 0,0013 | 3,5 | 47,6 | 93,8 | 6,2 | 0 |
| 15 | 35,1 | 0,00035 | 0,0004 | 0,0016 | 3,9 | 55,7 | 0 | 100 | 0 |

Приложение 1

Кислота соляная синтетическая техническая ГОСТ 857-88 (технические требования)

| №№ | Наименование показателя | Нормы для марок | | |
|----|--|---|-----------------|----------------------------|
| | | А | Б Высшего сорта | Б Первого сорта |
| 1. | Внешний вид | Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость | | Прозрачная желтая жидкость |
| 2. | Массовая доля HCl, %, н/м | 35 | 33 | 31,5 |
| 3. | Массовая доля железа (Fe), %, н/б | 0,001 | 0,002 | 0,015 |
| 4. | Массовая доля остатка после прокаливания, %, н/б | 0,010 | 0,015 | 0,100 |
| 5. | Массовая доля свободного хлора, %, н/б | 0,002 | 0,002 | 0,008 |
| 6. | Массовая доля мышьяка (As), %, н/б | 0,0001 | 0,0001 | 0,0002 |
| 7. | Массовая доля ртути (Hg), %, н/б | 0,0003 | 0,0004 | 0,0005 |

П р и м е ч а н и е: Массовую долю ртути нормируют в кислоте, получаемой из водорода и хлора ртутного электролиза.

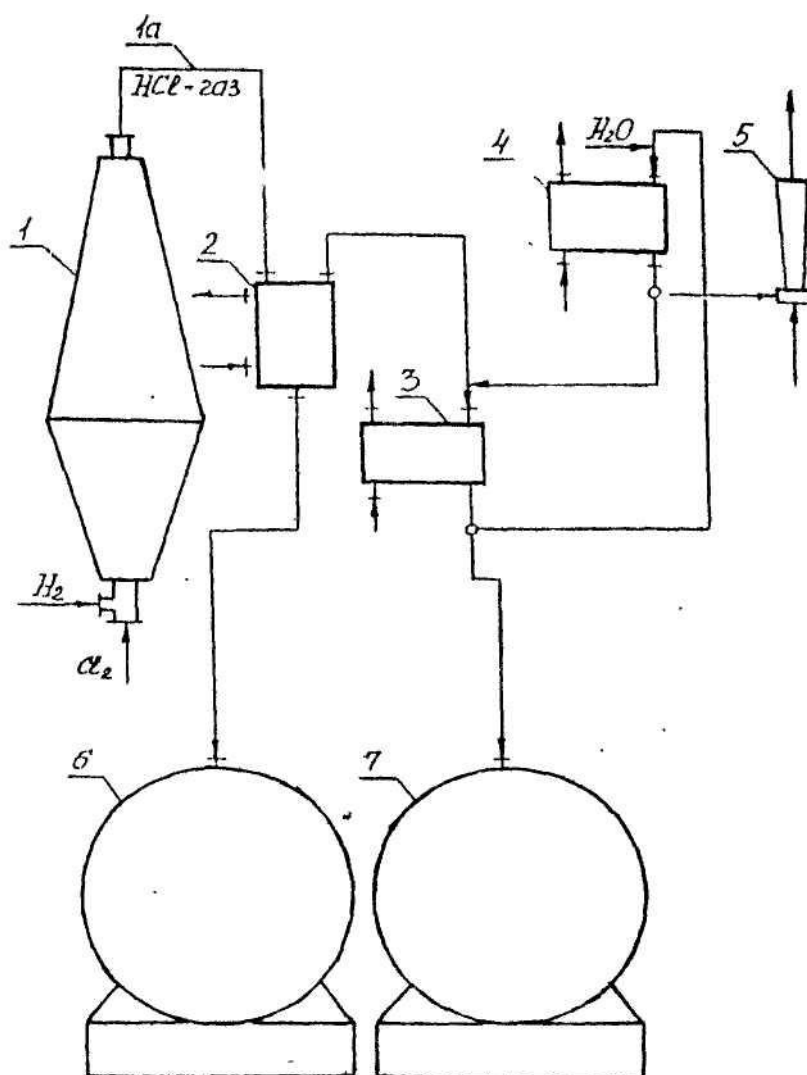
Приложение 3

Реактивы. Кислота соляная ГОСТ 3118-77 (технические требования)

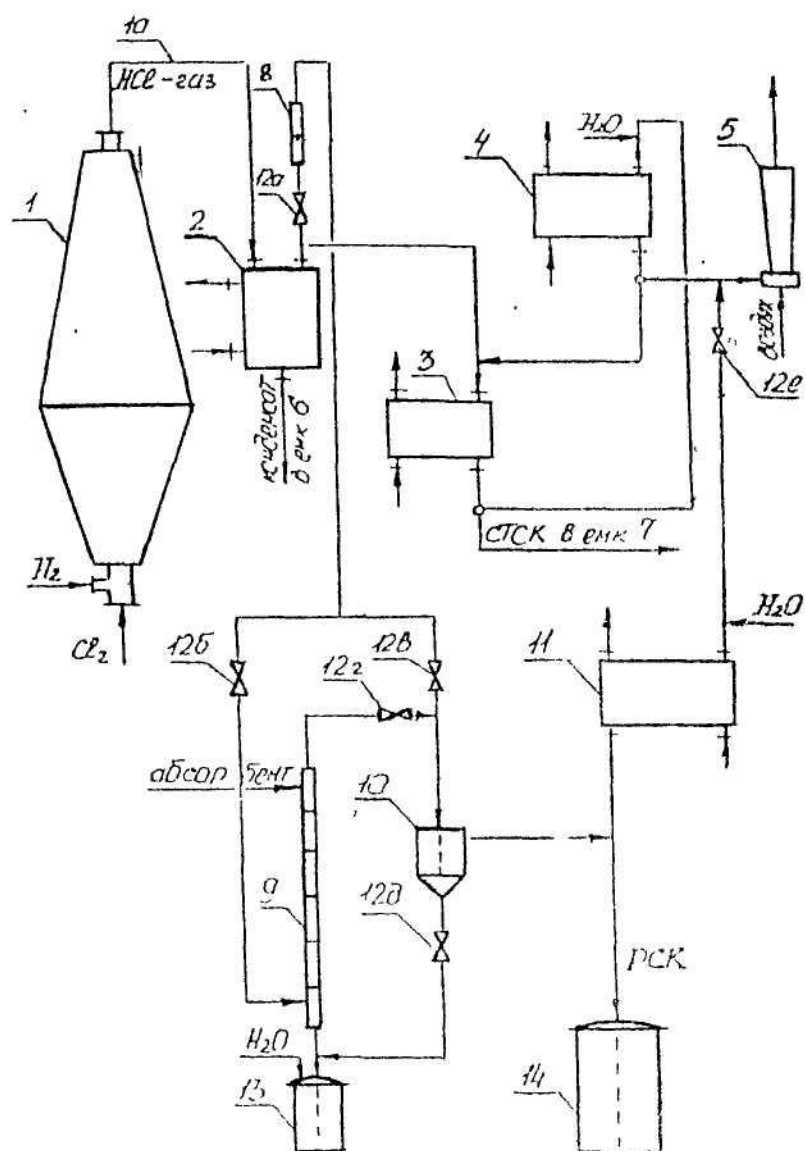
| №№ | Наименование показателя | Нормы для квалификации | | |
|----|-------------------------|---|-----|---|
| | | хч | чда | ч |
| 1. | Внешний вид | Бесцветная прозрачная жидкость* не содержащая взвешенных частиц | | |

| №№ | Наименование показателя | Нормы для квалификации | | |
|-----|---|------------------------|----------|----------|
| | | хч | чда | ч |
| 2. | Массовая доля HCl , % | 35-38 | 35-38 | 35-38 |
| 3. | Массовая доля остатка после прокаливания (в виде сульфатов), %, н/б | 0,0005 | 0,001 | 0,002 |
| 4. | Массовая доля сульфатов (SO_3), %, н/б | 0,0002 | 0,0005 | 0,0010 |
| 5. | Массовая доля сульфатов (SO_4), %, н/б | 0,0002 | 0,0002 | 0,0005 |
| 6. | Массовая доля свободного хлора (Cl_2), %, н/б | 0,00005 | 0,00005 | 0,00010 |
| 7. | Массовая доля аммонийных солей (NH_4), %, н/б | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 |
| 8. | Массовая доля железа (Fe), %, н/б | 0,00005 | 0,00010 | 0,00030 |
| 9. | Массовая доля мышьяка (As), %, н/б | 0,000005 | 0,000005 | 0,000010 |
| 10. | Массовая тяжелых металлов (Pb), %, н/б | 0,00005 | 0,00010 | 0,00020 |

* Для квалификации "ч" допускается желтоватая окраска.



Фиг. 1.



Фиг. 2.